

Gashydrat – Eine Verbindung aus Methan und Wasser

Erwin SUESS (Kiel)

Mit 10 Abbildungen



E. Suess

Zusammenfassung

Natürliches Gashydrat entsteht am Meeresboden wie im Permafrost unter erhöhtem Druck und niedrigen Temperaturen und bei ausreichender Menge an Methangas. Oberflächennah vorkommendes Gashydrat im östlichen Pazifik dokumentiert die hohe Dynamik der Bildung und Zersetzung am Meeresboden. Gefügeuntersuchungen belegen eine verminderte Dichte gegenüber den theoretischen Werten. Gasgefüllte interne Porenvolumina sind dafür verantwortlich. Niedrige Dichten beeinflussen die Schallausbreitung im Sediment und andere Hydrateigenschaften. Konzentrationen an methanoxidierenden Archaeen und sulfatreduzierenden Bakterien decken ihren Stoffwechsel durch Methanverbrauch aus Gashydrat. Dieser Stoffumsatz ist auch die Ursache zur Entstehung eines speziellen Tiefsee-Ökosystems, zu dessen Vertretern chemo-autotrophe Makroorganismen wie Riesenmuscheln und Bartwürmer gehören. Weiter resultiert aus anaerober Umsetzung von Methan (AMO) eine kontinuierliche Abscheidung von Aragonit und Mg-Kalzit. Bei diesen Karbonaten wie beim Einbau von Methan-C in die Biomasse spielt das ^{12}C -Isotop als Anzeiger eine herausragende Rolle. In der Erdgeschichte haben Druckentlastung und Temperaturanstieg bei Hydratvorkommen eine Freisetzung des Methans in die Gasphase begünstigt. Mehrere Episoden anomaler Erwärmung des Erdklimas sind bisher dokumentiert, welche nur über kurzzeitige und großskalige Freisetzung von Methan aus Gashydrat erklärbar sind. Die Zersetzung von Gashydrat kann auch von submarinen Rutschungen begleitet sein, denn der entstehende Gasdruck und die Wasserfreisetzung führen zu einer Abnahme der Festigkeit der Sedimente. In Folge kann es zu Gaseruptionen und Rutschungsereignissen kommen. Auch hierzu hat die Paläo-Umweltforschung dokumentiert, daß chaotische Ablagerungen durch submarine Schlammströme mit explosionsartiger Methanfreisetzung aus Gashydrat in Verbindung stehen. In allen Fällen wird die Anreicherung des ^{12}C -Isotops im natürlichen Methan-Kohlenstoff benutzt, um Gashydrat als Beteiligten der Vorgänge identifizieren zu können. Das im marinen Bereich als Gashydrat gespeicherte Methan übertrifft alle anderen fossilen Energievorräte bei weitem und ist deshalb von Bedeutung als potentielle Ressource. Bei einer möglichen Nutzung muß in erster Linie die Umweltverträglichkeit berücksichtigt werden.

Abstract

Natural gas hydrates form under elevated pressures and low temperatures in the presence of sufficiently high concentrations of methane. Near-surface hydrates at the seafloor of the eastern North Pacific document highly dynamic formation and dissociation processes. Various analyses show that natural hydrates are less dense than experimentally formed phases. Gas-filled internal pore volume causes these low densities which affect the acoustic velocity and also other physical hydrate properties. Concentrations of methane-oxidizing archaea and sulfate-reducing bacteria metabolize methane from gas hydrate. This metabolism supports a highly-specialized deep-sea macro-faunal ecosystem represented by giant bivalves and tube worms. Anaerobic methane oxidation (AMO) further results in a continuous precipitation of aragonite and Mg-calcite. These carbonates as well as the biomass synthesized from methane-C may easily be diagnosed by their ^{12}C -isotope signature. Temperature and pressure fluctuations throughout the Earth's history have favored periodic methane release. Several episodes of anomalously warm climate have been linked to short-term, large-scale methane release from hydrates. Such mobilization of methane hydrates may also cause submarine slides through increased pore pressure and water release, which destabilizes continental margin sediments. As a consequence gas eruptions and tsunamogenic slumps may be triggered. Paleo-environmental studies have documented several sites where chaotic debris deposited from turbidity currents are linked to methane liberation from gas hydrates. In all cases the characteristic ^{12}C -enrichment of methane-C is used as proxy for the methane hydrate connection. The total amount of carbon contained in natural gas hydrates by far exceeds the fossil fuel based carbon and therefore represents a potentially important energy store. However, before exploitation can commence, a thorough assessment of the environmental impact is absolutely necessary.

1. Einleitung

Gashydrat entsteht als eisähnlicher Feststoff aus Wasser und Methan und bildet auf der Erde im Meeresboden wie im Permafrost mächtige Vorkommen, wenn eine bestimmte Kombination von hohem Druck und niedriger Temperatur vorherrscht und ausreichende Mengen an Methangas vorhanden sind. Auf anderen Planeten werden ebenfalls ausgedehnte Gashydratvorkommen vermutet. Besonderes Interesse gilt den erosiven Oberflächenstrukturen des Mars, die durch fließendes Wasser gebildet zu sein scheinen. Hierzu wird Gashydrat als Wasserspeicher in Betracht gezogen. Dieser Feststoff würde unter dem niedrigen Partialdruck der Marsatmosphäre zunächst als stabiler Speicher existieren, aber bei Temperaturerhöhung, wie z. B. durch Meteoriteinschläge, destabilisiert und kurzfristig Wasser und Methan freisetzen können. Die Gashydratspeicher werden unter der Marsoberfläche vermutet. Diese Annahme scheint durch die deutlich an den Wänden der Täler einsetzenden und nicht direkt an der Oberfläche vorkommenden Erosionsstrukturen belegt.

Die auf der Erde vorkommenden Gashydrate unterliegen den gleichen Bildungs- und Stabilitätsbedingungen wie die auf dem Mars, wobei eher dem Methan als Kohlenstoffspeicher (KVE VOLDE 1993, 1999) das Interesse gilt und weniger dem Wasser. Auch der exogenen Dynamik gilt das wissenschaftliche Interesse an Gashydraten auf der Erde, analog den Erosionsstrukturen des Mars, z. B. als Auslöser von submarinen Schlammströmen, aber im Besonderen gilt das Interesse den komplexen Wechselwirkungen mit der Biosphäre sowie ihren Eigenschaften als Modulator des Erdklimas (SUESS et al. 1999a, DICKE S 1999). Die Klimawirksamkeit auf der Erde besteht einmal durch die direkte Strahlungsabsorption des Methans als Treibhausgas, aber mehr noch durch die erhöhte Emission von Kohlendioxid nach der CH_4 -Oxidation.

Unter den aufgezeigten Gesichtspunkten des Stabilitätsverhaltens, dem Vorkommen und der Ausbildung von Methangashydraten am Meeresboden, der Wechselwirkung mit der Biosphäre und der Klimawirksamkeit werden im Folgenden neue Ergebnisse der Arbeitsgruppe TECFLUX am GEOMAR-Forschungszentrum, die in jüngsten Fachveröffentlichungen erschienen sind, in einen allgemein gültigen und aktualisierten Zusammenhang gestellt (BOETIUS et al. 2000, BOHRMANN et al. 1998, ELVERT et al. 1999, 2001, GREINERT et al. 2001, SAHLING et al. 2001, SUESS et al. 1999a,b, 2001). Die Betrachtung schließt die Bedeutung des natürlich vorkommenden Methanhydrats als Energieressource und Einflüsse auf die Umwelt mit ein (KVENVOLDE 1998, COLLETTE und KUUSKRAA 1998).

2. Struktur und Zusammensetzung

Gashydrate sind Clathrat-Verbindungen (*clathratus* = Käfig), wobei die Wassermoleküle Käfigstrukturen bilden, in denen die Gase als Gastmoleküle eingeschlossen sind (SLOAN 1990). Von den, meist kleinen, Molekülen der Gase kommt in natürlichen Hydraten Methan mit Abstand am häufigsten vor, aber auch andere Kohlenwasserstoffe (Ethan, Propan und Butan) passen in die Käfigstruktur sowie Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff. Der gleichzeitige Einbau unterschiedlicher Gasmoleküle ist abhängig von deren Häufigkeit im Bildungsmilieu, ihrer Größe sowie den Abmessungen der Käfigstrukturen. Es sind drei Typen von Kristallstrukturen bekannt, Typ I und

Typ II mit kubischem Gitter und Typ H mit hexagonalem Gitter. Die Gitterstruktur besteht aus tetraedrisch koordinierten Wassermolekülen, die durch leichte Verbiegungen unterschiedliche Käfige aufbauen (Abb. 1). Der Typ I ist z. B. aus Dodekaedern (12-Flächner; kleine Käfige) mit regelmäßigen Pentagonen und 14-Flächnern (Tetraikaidekaeder; große Käfige) aus 12 Pentagonen und zwei Hexagonen, im Verhältnis $(5/12) : (5/12 + 6/2) = 1 : 3$, zusammengesetzt. Allen Typen ist der kleine Käfig, der Dodekaeder, aus Pentagonen $(5/12)$ gemeinsam, wobei weitere Vielflächner in unterschiedlichen Verhältnissen die beiden anderen Strukturen aufbauen (GUTT 2001).

Anhand der Struktur und der Annahme, daß alle Käfige mit Methanmolekülen gefüllt sind, ergibt sich eine ideale Zusammensetzung für Methanhydrat von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 8 : 46$. Dieses Verhältnis wird bei den natürlichen Vorkommen nahezu erreicht. Bei der Dichte hingegen, deren idealer Wert $0,91 \text{ g/cm}^3$ beträgt, gibt es erhebliche Abweichungen hin zu geringeren Werten bei den natürlichen Gashydraten. Aus Strukturformel und Dichte ergibt sich, daß in einer Volumeneinheit an Gashydrat, 164 Volumeneinheiten an Methan enthalten sind, wenn das Methan unter Standard-Druck- und -Temperaturbedingungen betrachtet wird. Unter dem Gesichtspunkt Energieressource bedeutet dies eine sehr hohe Energiedichte, was die wirtschaftliche Attraktivität von Gashydraten ausmacht.

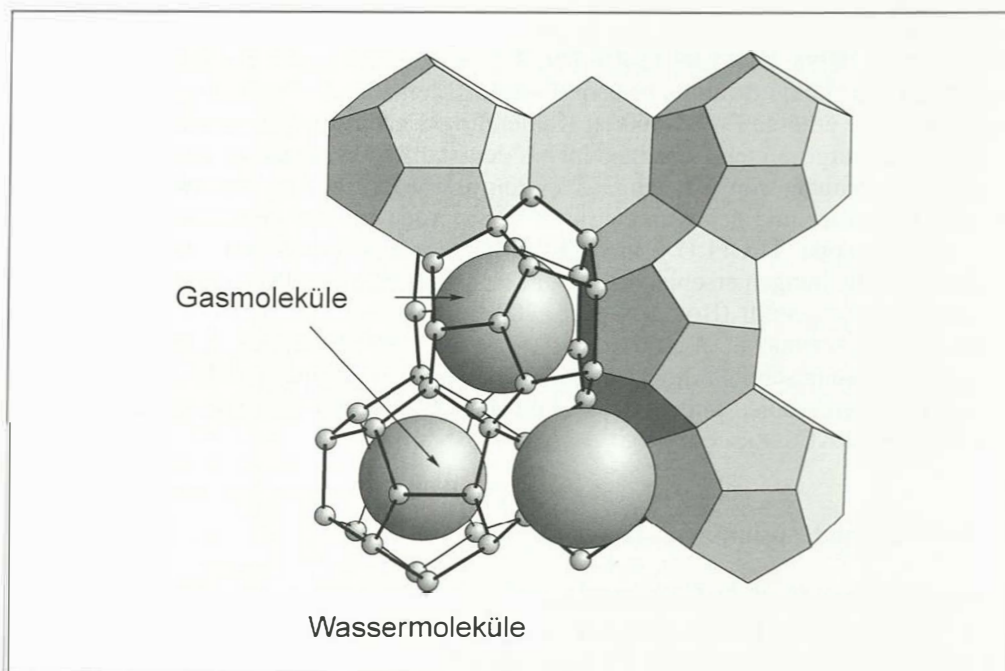


Abb. 1 Gashydratstruktur vom Typ I (kubisch) mit Wasserkäfigen und eingeschlossenen Gasmolekülen: Einheitszelle besteht aus Dodekaedern (12-Flächner; kleine Käfige) mit regelmäßigen Pentagonen und Tetraikaidekaeder (14-Flächnern; große Käfige) mit 12 Pentagonen und zwei Hexagonen im Verhältnis 1 : 3; dargestellt sind 4 Dodekaeder an den Ecken der Struktur und 2 Tetraikaidekaeder im Zentrum; nach SUSS et al. (1999a).

3. Hydrat-Stabilitäts-Zone (HSZ) und Boden-simulierender Reflektor (BSR)

Gashydrate reagieren schnell und vollständig auf Druck- und Temperaturänderungen ihrer Umwelt, indem sie sich auf ein neues Gleichgewicht einstellen oder dissoziieren. Änderungen der Zusammensetzung des Bildungsmilieus schlagen sich ebenfalls in einer Neueinstellung des Gleichgewichtes nieder (SLAON 1990, ZATSEPINA und BUFFETT 1997, DICKENS und QUINBY-HUNT 1997). So reduziert ein erhöhter Salzgehalt der Lö-

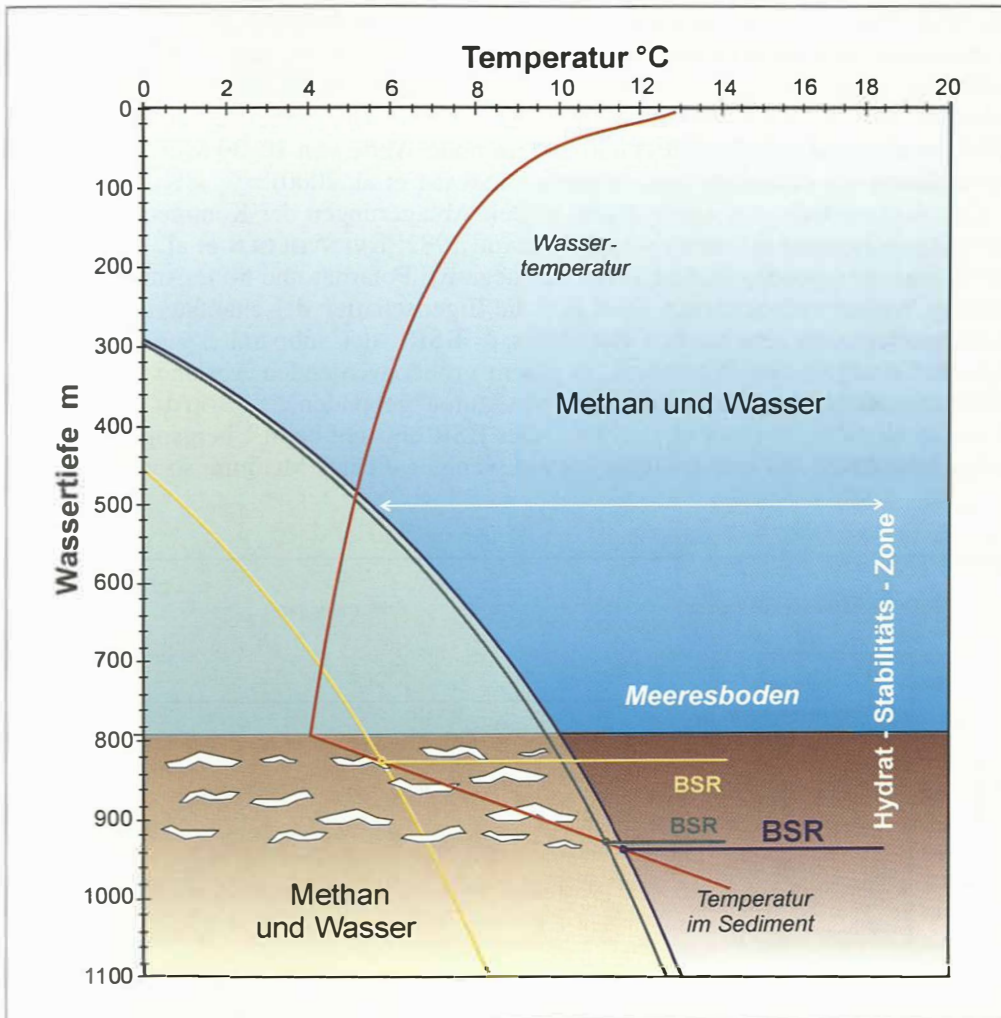


Abb. 2 Stabilitätsbeziehungen von Mischhydraten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur auf die Bedingungen im Ozean und im Meeresboden projiziert; Schnittpunkte zwischen Temperaturverlauf und Stabilitätskurve definieren Hydrat-Stabilitäts-Zone; untere Begrenzung der HSZ markiert den Boden-simulierenden seismischen Reflektor (BSR); Stabilitätskurve grün = CH_4 -Hydrat in 555 mM Cl, gelb = CH_4 -Hydrat in 2380 mM Cl-Lösung; blau = 2–6 Mol-% H_2S im CH_4 -Hydrat; 555 mM Salzlösung entspricht ca. 35 % Salinität des Meerwassers; nach SLOAN (1998), DICKENS und QUINBY-HUNT (1997).

sung, aus der sich Hydrat bildet, das Stabilitätsfeld; Spurengase, vor allem Schwefelwasserstoff, vergrößern das Stabilitätsfeld. Der Einfluß ist nicht linear, sondern verstärkt sich mit zunehmendem Druck bzw. abnehmender Temperatur. So bewirkt eine ca. 5-fache Zunahme des Salzgehaltes bei 30 Bar Gesamtdruck eine Zunahme des Gleichgewichtsdrucks von 13 Bar, aber bei 70 Bar Gesamtdruck eine Zunahme von 40 Bar (Abb. 2). Im marinen Milieu entspricht dies einer Zunahme der Hydrat-Stabilitäts-Zone von > 200 m Wassertiefe. Andererseits bewirkt der Einbau von nur 2–6 Mol-% Schwefelwasserstoff bei 70 Bar Gesamtdruck eine Abnahme der Tiefe der HSZ von 15 m. Diese Abhängigkeit führt zu beträchtlichen Unsicherheiten bei der Definition der HSZ. Daß Schwankungsbreiten dieses Ausmaßes realistisch sind, zeigen die Vorkommen von Hydraten in Salzsolen sowie die Spannbreite der Schwefelwasserstoffgehalte, die bisher berichtet wurden. So wurden niedrige H_2S -Gehalte zwischen 0,05–3 Mol-% von Hydraten des Cascadia-Kontinentalhanges gemessen (KASTNER et al. 1998, SUESS et al. 1999b, 2001) und extrem hohe Werte von 10–30 Mol-% vom Kontinentalhang vor dem südlichen Australien (SWART et al. 2000).

Die Anwesenheit von Gashydraten in den Ablagerungen der Kontinentalränder ist seit langem bekannt (HARRISON und CURIALE 1982, KVENVOLDEN et al. 1983, HESSE 1990) und wird geophysikalisch über die negative Polarität und hohe Amplitude akustischer Wellen nachgewiesen. Dies sind die Eigenschaften des charakteristischen Boden-simulierenden seismischen Reflektors (= BSR), der subparallel zum Meeresboden, mit zunehmender Wassertiefe in einem größer werdenden Abstand verläuft und nicht an sedimentäre wie tektonische Strukturen gebunden ist (BOOTH et al. 1998, YUAN et al. 1999, PECHER et al. 1996). Der BSR entsteht beim Übergang der seismischen Laufzeiten aus einem dichten in ein weniger dichtes Medium, so wie es an der

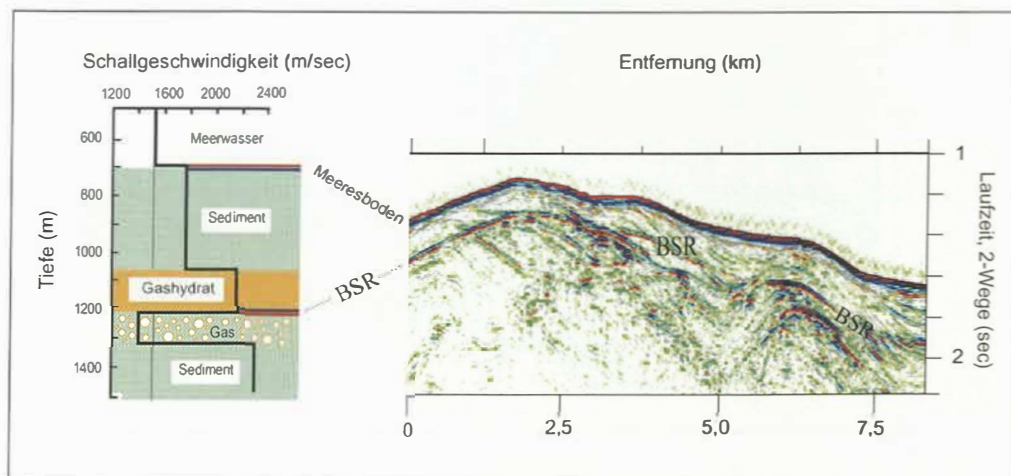


Abb. 3 Boden-simulierender seismischer Reflektor BSR (rechte Bildseite) und Laufzeitenverteilung von p-Wellen (linke Bildseite) im geschichteten und gefalteten Meeresboden; rot/blau Linie = positive Amplitude der p-Wellen, sie markiert den Meeresboden; blau/rote Linie = negative Amplitude, sie markiert den BSR; der entsteht durch starken Kontrast zwischen akustischer Impedanz von hydratzementiertem Sediment (gelb mit Schallgeschwindigkeit > 2000 m/sec) und Gas-gefülltem Porenraum (blasige Struktur mit Schallgeschwindigkeit < 1500 m/sec); nach TREHU et al. (1999).

Basis der HSZ zu erwarten ist. Ursprünglich wurde der Laufzeitkontrast auf den Übergang von hydratzementiertem Sediment zu hydratfreiem Sediment interpretiert. Neuerdings aber wird der Übergang in ein mit freiem Gas gefülltes Sediment gefordert, was den Kontrast verstärkt und damit besser die hohen Amplituden erklärt (Abb. 3). Eine solche Verteilung ist inzwischen nachgewiesen (HOLBROOK et al. 1996, BANGS et al. 1993, DICKENS et al. 1997).

4. Herkunft des Methans

Der Hauptbestandteil der natürlichen Gashydrate, Methan, ist in den allermeisten Fällen diagenetischen Ursprungs, d. h., die Methanbildung erfolgt entweder durch Fermentation oder mikrobielle CO_2 -Reduktion des sedimentären organischen Materials in den Ablagerungen des Ozeans. Dieser diagenetische Vorgang ist besonders ausgeprägt entlang der Kontinentalränder, wo hohe biologische Produktion, z. B. durch Küstenauftrieb, starke Remineralisation in der Wassersäule wie auch Nährstoffeintrag durch Abflüsse von Land vorherrschen. Begünstigt wird die Methanbildung, wenn eine schnelle Einbettung (hohe Sedimentationsrate) der produzierten Biomasse, des Phyto- und Zooplanktons, erfolgt. Eine hohe Sedimentationsrate erschöpft nämlich das Sulfat des Meerwassers, das als energieliefernder Elektronenakzeptor dem mikrobiellen Abbau dient, so stark, daß der für die Mikroorganismen energetisch weniger günstige Prozeß der CO_2 -Reduktion einsetzt (BOROWSKI et al. 1999). Dieser erzeugt Methan als Endprodukt.

Der mikrobielle Abbau sedimentären organischen Materials als Mechanismus und Ausgangssubstrat für die Methanbildung bedeutet eine charakteristische Anreicherung des ^{12}C -Isotopes in dem Methan der Gashydrate. Diese Isotopensignatur, als stark negative Abweichungen im $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis in der δ -Notation ausgedrückt, stammt aus dem Substrat mit einem Wert um -20‰ VPDB, der durch starke Fraktionierung, wie bei allen mikrobiell ablaufenden Prozessen, bis auf -60 und -80‰ VPDB des entstehenden Methans verändert wird (SUESS und WHITCAR 1989, BOROWSKI et al. 2000).

In tieferen und mächtigeren Sedimentschichten, die z. B. in den *Fore-arc*-Becken der aktiven Kontinentalränder oder auch durch enorme Sedimentschüttungen, die an passiven Rändern zur Ablagerung kommen, führt auch eine thermokatalytische Spaltung des organischen Materials zur Methanbildung. Das so entstandene Methan ist mit Werten zwischen -30‰ und -40‰ VPDB isotopisch deutlich schwerer als das mikrobiell entstandene Gas. Diese Unterschiede in der C-Isotopensignatur dienen als Kennwerte für die Herkunft des Methans in den Gashydraten.

Gashydrate mit thermokatalytisch entstandenem Methan finden sich meistens im Zusammenhang mit *Off-shore*-Lagerstätten von Erdöl und Gas. Da die thermokatalytische Bildung des Methans meistens außerhalb des Stabilitätsfeldes von Gashydraten erfolgt, muß Transport von Methan in das Stabilitätsfeld stattfinden, ehe Gashydrate entstehen können. Transport von Methan zur Hydratbildung ist auch bei der frühdiagenetischen Methanentstehung erforderlich, denn eine Bilanzierung des Kohlenstoffs zwischen Gashydrat und dem dispersen C-Vorkommen an abbaubarem organischem Material im Sediment schließt die *In-situ*-Hydratbildung in einem geschlossenen System aus. Die Transportwege zur Anreicherung an Methan innerhalb des Stabilitätsfel-

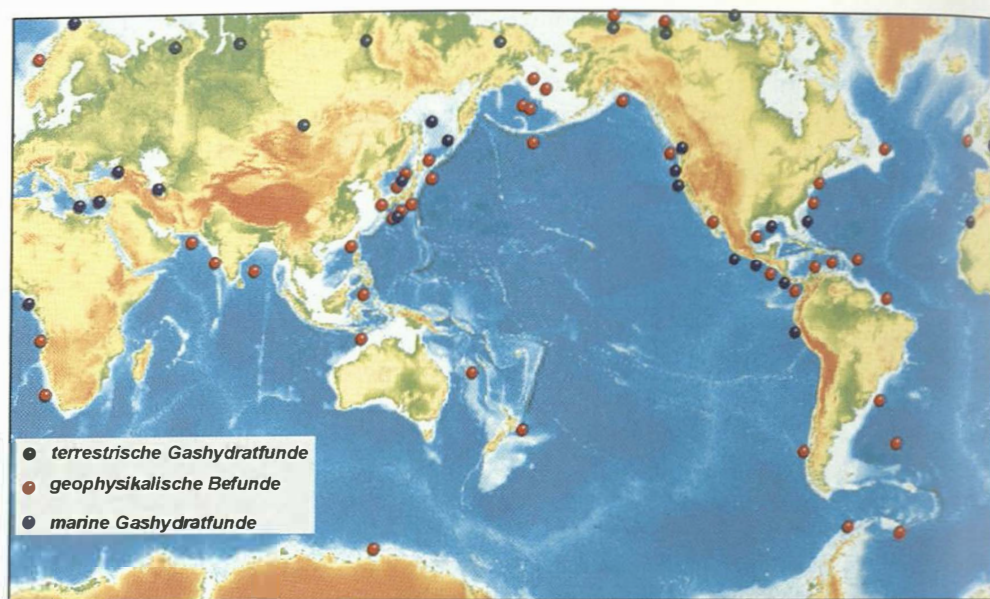


Abb. 4 Weltweite Vorkommen von Gashydraten; in Permafrost (= grün); entlang Kontinentalränder durch Nachweis über BSR-Verteilung (= rot); direkte Fundstellen durch Tiefbohrungen (DSDP und ODP) oder durch Ausbisse am Meeresboden (blau); nach SUESS et al. (1999a).

des von Hydrat sind tektonisch angelegt, wie durch syntektonische Verwerfungen, Störungen, Überschiebungen durch Plattenkollision oder Sedimentkompaktion. Hierbei kann Methan in der Gasphase wie auch gelöst in Fluiden transportiert werden (SUESS et al. 1999b).

So bestimmen ozeanographische, biologische, sedimentologische und tektonische Umstände die Methan- und damit die Gashydratbildung entlang der Kontinentalränder. Demnach ist eine differenzierte Analyse der Steuerparameter zur Vorhersage der globalen marinen Gashydratvorkommen unbedingt erforderlich (Abb. 4).

5. Vorkommen auf dem Hydratrücken, Cascadia-Kontinentalhang

Der Cascadia-Kontinentalhang vor der NW-Küste Nordamerikas bildet eine aktive Subduktionszone, bei der die nach NE wandernde Juan-de-Fuca-Platte unter die Nordamerikanische Platte geschoben wird (KULM et al. 1986, CARSON et al. 1993). Anders als bei den klassischen Subduktionszonen vor Mittel- und Südamerika ist hier kein Tiefseegraben ausgebildet, weil der enorme Sedimenteintrag vom Kontinent, besonders durch die Fracht des Columbia-Flusses, ständig diesen tektonischen Tiefseegraben auffüllt. Die Sedimentfracht wird sogar weiter bis auf die Juan-de-Fuca-Platte hinausgetragen, wo sie durch biogene Sedimentation aus der pelagischen Primärproduktion ergänzt und als mächtiges Sedimentpaket an die Subduktionszone heran transportiert wird. In dieser ankommenden Sedimentfracht mit hohem Anteil an organi-

schem Kohlenstoff und bei schneller Einbettung entstehen beträchtliche Mengen an Methan durch frühdiagenetische Umsetzung.

Bei dem Subduktionsvorgang wird das Sedimentpaket zum geringen Teil verschluckt, zum größeren Teil gestaucht und als Akkretionskeil an den Rand der kontinentalen Platte angelagert. Durch diesen Vorgang entstehen mehrere gefaltete Akkretionsrücken, deren Achsen parallel zur Deformationsfront und senkrecht zur Plattenbewegung verlaufen und die im fortgeschrittenen Stadium entweder landwärtig oder seewärtig gerichtete Überschiebungsbahnen ausbilden. Der Hydratrücken der Cascadia-Subduktionszone ist ein typischer Akkretionsrücken mit in der Achse aufgewölbten Sedimentschichten, die entlang einer Hauptstörung leicht seewärtig überschoben werden (KULM et al. 1986, TREHU et al. 1999). Im Kammbereich der Aufwölbung, der durch zwei Gipfel morphologisch ausgeprägt ist (Abb. 5), tritt diese Überschie-

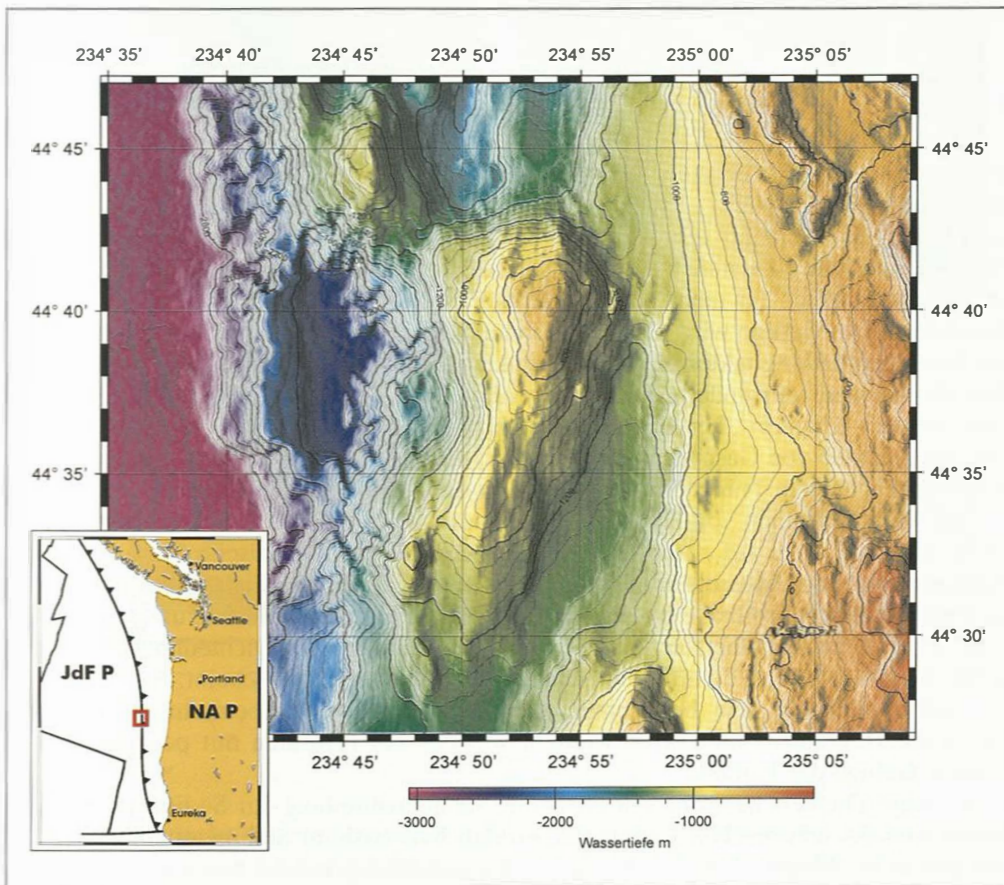


Abb. 5 Hydratrücken mit Untersuchungsgebiet der TECFLUX-Forschungskampagne; Juan-de-Fuca-Platte (JdFP) wird unter die nordamerikanische Platte (= NAP) subduziert (*linkes Bild*); durch Aufschieben der Sedimentpakete entstehen Akkretionsrücken (Wassertiefe < 1 000 m) und *Fore-arc*-Becken (> 2 400 m); Vorkommen von Gashydraten auf nördlichem und südlichem Gipfel des Hydratrückens; nach GREINERT et al. (2001).

bung am Meeresboden aus. In dem Austrittsbereich sind durch auffächernde Störungen zahlreiche Wegsamkeiten für den Aufstieg von Methan und Fluiden an die Oberfläche ausgebildet (CARSON et al. 1994, 1995). Die Austrittsstellen sind als »cold seeps« (= kalte Quellen) bekannt (SUESS et al. 1985, LINKE et al. 1994, CARSON et al. 1990). Da die Druck- und Temperaturbedingungen meist innerhalb der Hydrat-Stabilitäts-Zone liegen, sind die Gashydrate bei dem hohen Methanangebot wesentlicher Bestandteil der *cold seeps*.

Gashydrate am Cascadia-Kontinentalrand wurden 1994 erstmals erbohrt (KASTNER et al. 1995) und 1996 als ausgedehnte Pflaster nur wenige Zentimeter unter dem Meeresboden an beiden Gipfelbereichen des Hydratrückens entdeckt (SUESS et al. 1999a). Das Vorkommen hat sich seitdem zu einem der wichtigsten Untersuchungsgebiete der Gashydratforschung entwickelt (SUESS und THIEDE 1999). Die aktuellen Untersuchungen der GEOMAR-Forschergruppe erbrachten seitdem weitere bisher unbekannte Vorgänge und Reaktionen, welche die hohe Dynamik der Gashydratbildung und -zersetzung am Meeresboden dokumentieren. Diese Ergebnisse sind im folgenden zusammengefaßt.

5.1 Gefüge

Von grundlegender Bedeutung sind die TECFLUX-Ergebnisse zur Gefügeausbildung der natürlichen Gashydrate. Außer massiven Lagen von reinem Material, die sich bevorzugt entlang von Schichtflächen ausbilden, wurden hoch-poröse Hydratgefüge gefunden (SUESS et al. 2001). Letztere bestehen aus Makroporen von bis zu 15 mm im Durchmesser und sind typisch für mehr als die Hälfte aller bisher untersuchten Proben vom Hydratrücken. Das Gefüge wird als eingefrorene Methanblasen interpretiert, die aus tieferen Schichten entlang tektonischer Wegsamkeiten aufsteigen. Das Porengefüge verleiht dem Hydrat eine verminderte Dichte gegenüber dem theoretischen Wert. Dichtewerte zwischen $0,3\text{--}0,6\text{ g/cm}^3$, hervorgerufen durch gasgefülltes internes Porenvolumen, erhöhen den Auftrieb von Gashydratlagen so stark, daß sie im Meer aufschwimmen und dadurch zum schnellen Transport von Methan in die Atmosphäre beitragen.

Das Aufschwimmen von Hydratblöcken wurde mehrmals beobachtet, wobei unklar blieb, ob die Blöcke auf natürlichem Wege oder durch mechanische Störung bei der Probennahme vom Meeresboden losgelöst worden waren. Bezeichnend ist aber, daß sie eine beträchtliche Größe erreichten, im Bereich von Kubikmetern, und mit so starkem Auftrieb an die Oberfläche empor stiegen, daß dazu der Dichteunterschied zwischen Meerwasser und dem theoretischen Wert als zu gering erscheint. Ein so schnelles Aufschwimmen, wie beobachtet, kann nur durch einen beträchtlich stärkeren Dichteunterschied hervorgerufen werden, wie das bei Hydraten mit porösem gasgefülltem Gefüge der Fall ist.

Niedrige Dichten beeinflussen auch die Schallausbreitung im Sediment. Sie verlangsamen die seismischen Laufzeiten, so daß hydratisierte Sedimentpakete weniger mächtig sein können, als bisher bei der Vorratsberechnung angenommen. Auch ergeben sich bei langsameren Laufzeiten andere Sedimenttiefen für den BSR, als die, welche den herkömmlichen seismischen Untersuchungen zugrunde liegen (WOOD et al. 1994, HYNDMAN et al. 1992). Weitere Einflüsse auf Hydrateigenschaften wie elektrische und thermische Leitfähigkeit oder Permeabilität und Dielektrizitätskonstante sind ebenfalls von dem porösen Gefüge abhängig, aber bisher gänzlich unbekannt.

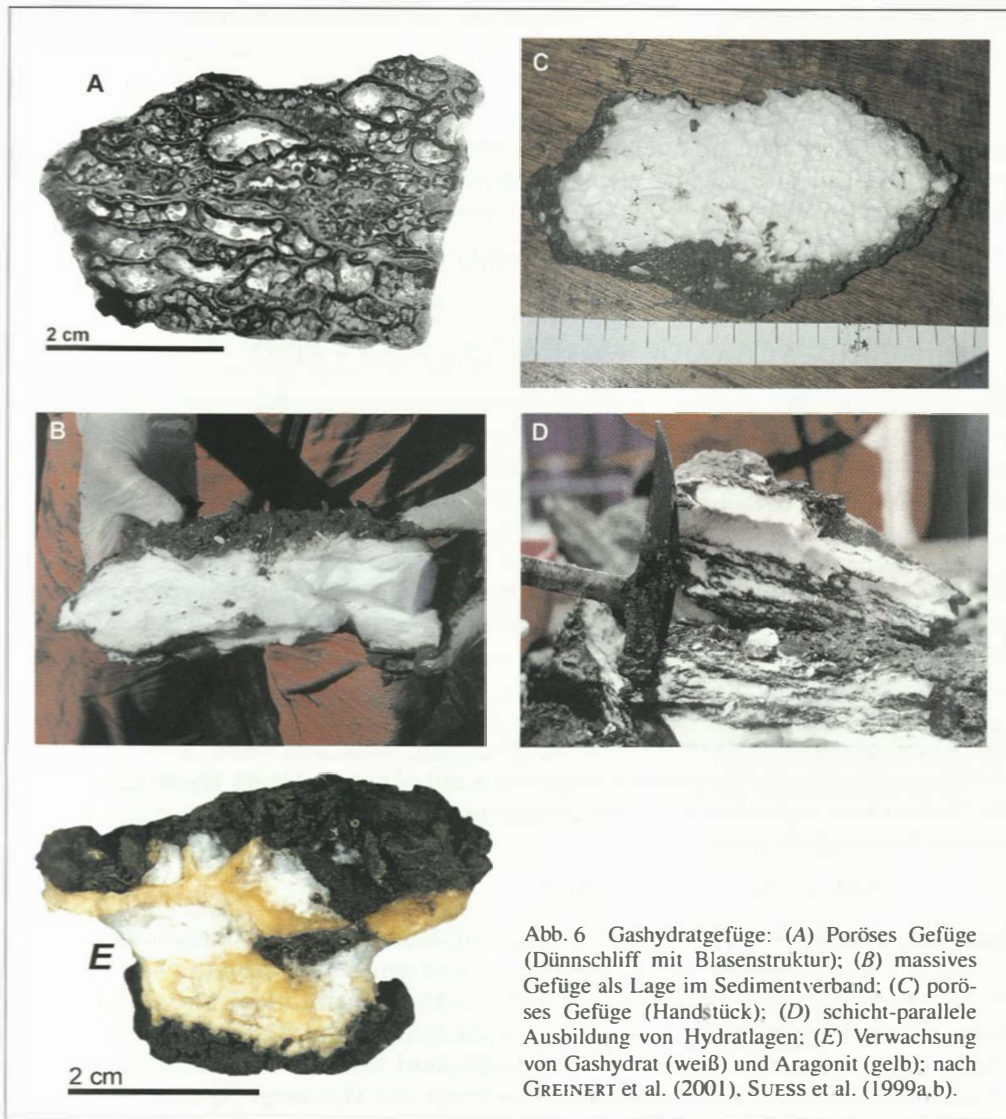


Abb. 6 Gashydratgefüge: (A) Poröses Gefüge (Dünnschliff mit Blasenstruktur); (B) massives Gefüge als Lage im Sedimentverband; (C) poröses Gefüge (Handstück); (D) schicht-parallele Ausbildung von Hydratlagen; (E) Verwachsung von Gashydrat (weiß) und Aragonit (gelb); nach GREINERT et al. (2001), SUESS et al. (1999a,b).

5.2 Biosphäre

Das kontinuierliche Angebot an Methan-Kohlenstoff durch Gashydrate ist die Ursache für die Entstehung eines ganzen Ökosystems an den *cold seeps*, das durch Umsetzung von Methan und Schwefelwasserstoff in Gang gehalten und aufgebaut wird (SUESS et al. 1985, LINKE et al. 1994, SAHLING et al. 2001). Erst kürzlich gelang der Nachweis, daß in oberflächennahen Vorkommen von Gashydraten bisher nicht bekannte Konsortien an Archaeobakterien und Sulfatreduzierern gedeihen (BOETIUS et al. 2000, HINRICHS et al. 1999). Das Konsortium operiert sehr wahrscheinlich mit zwei separa-

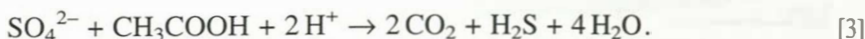
ten Reaktionen, wobei die Archaeabakterien die Oxidation von Methan wie folgt ausführen:



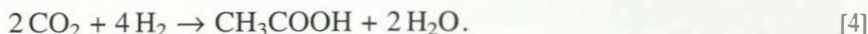
Die Reaktion läuft dann am effektivsten ab, wenn die Konzentration des als Zwischenprodukt anfallenden H_2 ständig gering gehalten wird. Dies geschieht mit Hilfe der sulfatreduzierenden Bakterien nach folgenden Reaktionen, entweder:



oder



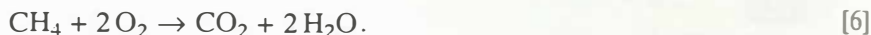
Gegenwärtig werden mehrere Zwischenreaktionen und -produkte bei dem Methanumsatz erwogen, wie hier durch direkten Verbrauch von H_2 (Reaktion [2]) oder über Acetat (Reaktion [3]) dargestellt ist. Im Falle der Acetatveratmung wird durch CO_2 -reduzierende Mikroorganismen das Acetat wie folgt gebildet:



Wie immer die detaillierten Reaktionspfade auch sein mögen, der anaerobe Methanverbrauch kann mit großer Wahrscheinlichkeit als Summenreaktion wie folgt formuliert werden:



Der Anteil an Methan, der aus der anaeroben Zone entweicht, wird schließlich durch aerobe methanotrophe Bakterien verbraucht – ein Vorgang der im O_2 -reichen Milieu der Tiefsee weit verbreitet ist – und an *cold seeps* eine wichtige Rolle in der überstehenden Wassersäule spielt:



Das Konsortium aus Archaeabakterien und Sulfatreduzierern an Gashydratstandorten liefert Schwefelwasserstoff (H_2S) für eine weitere aerob-chemoautotrophe Makrofauna der *cold seeps*. Denn nicht nur Bakterien, sondern auch Kolonien von Makroorganismen besiedeln diese Standorte. Vergesellschaftungen von Riesenmuscheln (*Calypatogenen*, *Acharax*) und Bartwürmer (Pogonophoren) sind deren bekannteste Vertreter (SAHLING et al. 2001). Sie beherbergen Bakterien, die H_2S unter Sauerstoffverbrauch wie folgt umsetzen:

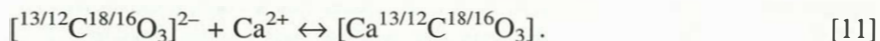
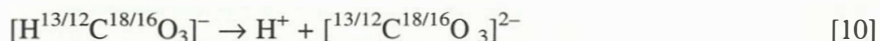
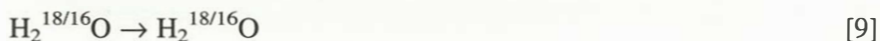
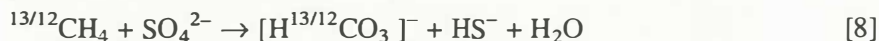


Der Stoffumsatz an den methanhaltigen *cold seeps* der Gashydratvorkommen erfolgt durch hochspezialisierte Mikroorganismen, von anaerober Methanoxidation bis zur aeroben Sulfidoxidation räumlich in enger Nachbarschaft, aber in einer strengen vertikalen Abfolge. Diese kann verlässlich über das Vorkommen von Biomarkern, d.h. organisch-chemische Verbindungen mit charakteristischen Merkmalen, z. B. funktionelle Gruppen oder C-Isotopien, für einzelne Mikroorganismen und den Reaktionen rekonstruiert werden (ELVERT et al. 1999, 2001, HINRICHS et al. 1999). Bei der Stoffumsatzreaktion entstehen nicht nur Biomarker, sondern auch Karbonatminerale. Diese Karbonate zeugen noch dann von Gashydratvorkommen über geologische

Zeitspannen, wenn alle anderen organismischen oder biochemischen Merkmale verschwunden oder diagenetisch zur Unkenntlichkeit überprägt worden sind (BOHRMANN et al. 1998).

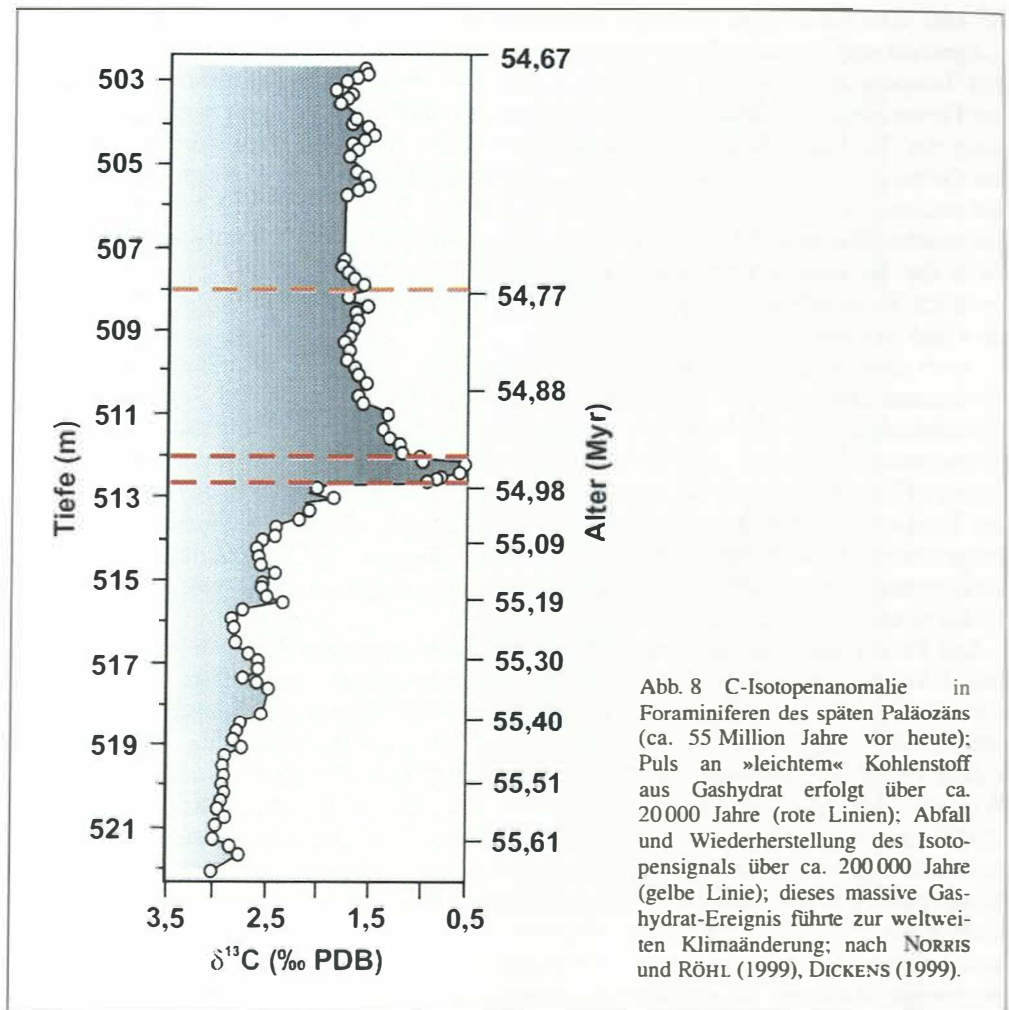
5.3 Bildung von Chemohermen

Die bakterielle Umsetzung von Methan-C durch das Konsortium resultiert in erhöhter Konzentration an gelöstem Hydrogenkarbonat, weil das entstehende CO₂ mit H₂O zu Kohlensäure reagiert. Durch den gleichzeitigen Entzug des ebenfalls entstehenden H₂S über die Makrofauna wird eine Übersättigung des Porenwassermilieus relativ zu Aragonit und Mg-Kalzit erreicht. Als Folge präzipitieren diese Mineralphasen unter Verbrauch der Seewasserkationen Ca²⁺ und Mg²⁺ kontinuierlich mit Ablauf der bakteriellen Umsetzung und bilden »Chemoherm«. Diese Kalkbildungen können in unmittelbarer Nähe von Gashydratvorkommen bis über 50 m hoch werden. Weit verbreitet sind aber Kalk-Schlote, -Krusten, -Konkretionen, und -Zemente als charakteristische Ausbildungen der *cold seeps*. Bei der Kalkabscheidung ist die Anreicherung des »leichten« ¹²C-Isotops als Anzeiger für den Methan-Kohlenstoff aussagekräftig. Zusätzlich zeichnet sich ab, daß die O-Isotopenfraktionierung bei der Hydratbildung zu einer Verschiebung der Isotopie des Wassers führt, so daß in den Chemoherm-Karbonaten durch Einbau isotopisch »schweren« Sauerstoffs zwei unabhängige Anzeiger für Gashydrat-Milieus konserviert werden (BOHRMANN et al. 1998, GREINERT et al. 2001, MAEKAWA und IMAI 2000). Die wichtigsten Reaktionen der anaeroben Methanoxidation, die Karbonatausfällung bei der Chemoherm-Bildung, und der gleichzeitige Isotopenaustausch des »leichten« C-Isotops und des »schweren« O-Isotops über das Hydrogenkarbonat sind wie folgt zusammengefaßt:



Zersetzung von Gashydrat bzw. Equilibrierung mit methanuntersättigtem Bodenwasser bei exponierten Hydratvorkommen versorgt das Konsortium mit einer stetigen und hohen Rate an isotopisch »leichtem« Methan (dargestellt als ^{13/12}CH₄). Der Vorrat an Methan aus Hydrat erscheint an den *Cold-seep*-Standorten fast unerschöpflich, und die stetige Zufuhr, zumindest über die Lebensdauer von *cold seeps*, erlaubt den Mikro- und Makroorganismen, sich optimal auf das Ökosystem einzustellen. Das entstandene »leichte« Bikarbonat equilibriert mit dem an ¹⁸O-angereicherten Hydrat-Porenwassergemisch (dargestellt als [H^{13/12}C^{18/16}O₃]⁻). Die Kombination von ¹²C- und ¹⁸O-angereichertem Bikarbonat führt dann zur Ausfällung von entsprechend markierten Karbonaten (dargestellt als [Ca^{13/12}C^{18/16}O₃]), wenn gleichzeitig H₂S bzw. HS⁻ entfernt werden.

Durch die gekoppelte anaerobe Methanoxidation mit aerober H₂S-Oxidation wird ein beträchtlicher Teil des Methans am Meeresboden umgesetzt. Es wird Biomasse



gen Vorgang erklärt (HESSELBO et al. 2000, KENNEDY et al. 2001, PADDEN et al. 2001). Auf wesentlich jüngere und kürzere Zeitskalen sowie auf kleinräumige beckenweite Einflüsse von Methanhydrat-Entgasungen führen KENNETT et al. (2000) die ^{12}C -Anomalien an Foraminiferen des Santa-Barbara-Beckens zurück. Deutlich ausgeprägte Anomalien häufen sich in den benthischen Gattungen *Bolivina* sp., *Uvigerina* sp. und *Bulminella* sp. innerhalb der Warmzeiten der vergangenen 60 000 Jahre. Auch planktische Gattungen sind betroffen. Einhergehend mit dem C-Isotopensignal ist eine Laminierung der Sedimente. Beide Kriterien, ^{12}C -Anomalie und Lamination, finden sich nicht in den Sedimenten der Kaltzeiten.

Die Autoren gehen deshalb davon aus, daß warmes Zwischenwasser bei ca. 400 m Tiefe über eine Schwelle in das Santa-Barbara-Becken einfließt und sich am Boden ausbreitet. Mit ca. 600 m Wassertiefe liegt das Becken bei der vorherrschenden Temperatur innerhalb des Stabilitätsfeldes von Methanhydrat. Die Erwärmung durch das

Einstromwasser führt einmal zu einer verstärkten Sauerstoffzehrung am Boden, was in der Laminierung und Taxonomie der Foraminiferen-Vergesellschaftungen einen Ausdruck findet, aber auch zu vermehrten Methanfreisetzungen über die Dissoziation von Gashydraten führt. Das vermehrte Methanangebot verstärkt die Sauerstoffzehrung und begünstigt die Laminierung, aber es schlägt sich vor allem in einer ^{12}C -Anreicherung der Kalkschalen nieder. Die C-Isotopensignatur der planktischen Foraminiferen, die ebenfalls beeinflusst ist, macht deutlich, daß nicht nur bodennahes Wasser durch Methaninjektion betroffen gewesen sein muß. Eine Vermischung des gesamten Wasserkörpers entsteht durch explosionsartige massive CH_4 -Entgasung, wie durch Destabilisierung von Gashydraten zu erwarten ist.

7. Hanginstabilitäten

Die Freisetzung von Gashydrat kann auch von submarinen Rutschungen begleitet sein, die verheerende Flutwellen auslösen. Der kausale Zusammenhang besteht darin, daß Gashydrate die Sedimente am Meeresboden zementieren und ihnen dadurch eine hohe Festigkeit verleihen, aber gleichzeitig ihre Kompaktion verhindern. Zersetzen sich diese zementierenden Gashydrate, führt der entstehende Überdruck an Gas und die Wasserfreisetzung aus dem Hydrat zu einer starken Abnahme der Festigkeit. In der Folge kann es zu Gaseruptionen und Rutschungsereignissen kommen, wobei unklar bleibt, welcher der auslösende Vorgang ist.

Die Vorstellung, daß solche Vorgänge an Kontinentelhängen durch Gashydratprozesse verursacht werden und als Auslöser von Flutwellen in Betracht kommen, erfahren ständig neue Belege. So wird vermutet, daß im Zusammenspiel zwischen einem Erdbeben als initialem Auslöser, gefolgt von Gashydratdestabilisierung, jüngst eine Flutwelle an der Nordküste von Neu Guinea ausgelöst wurde (MONASTERSKY 1998). Da in den meisten Fällen submarine Schlammströme an Kontinentelhängen zunächst durch Erdbeben oder Übersteilung entstehen, aber die Sedimentschichten fast ausnahmslos Hydrate enthalten, wird zu prüfen sein, ob nicht gar eine verstärkende Wirkung durch Freisetzung von Gashydraten und dem darunter akkumulierten Gas ausgeht. Zumindest wird diese Vorstellung von MONASTERSKY (1998) vertreten, der ein solches Zusammenspiel auch für potentielle Flutwellen (*waves of death*) entlang des nordamerikanischen Kontinentalthanges für wahrscheinlich hält.

Auch in der erdgeschichtlichen Vergangenheit hat die Paläo-Umweltforschung mehrere Lokationen dokumentiert, an denen submarine Schlammströme mit explosionsartiger Methanfreisetzung aus Gashydrat in Verbindung gebracht werden (NORRIS und RÖHL 1999, LONG et al. 1998). So deutet das Lagerungsgefüge von Tertiären Sedimenten im Umkreis des Blake Ridge im westlichen äquatorialen Atlantik auf eine chaotische und rapide Schüttung hin, wie sie bei Eruptiva vorkommt. In diesem speziellen Falle wird die extrem starke Anreicherung des ^{12}C -Isotops in den Kalkablagerungen mitbenutzt, um die Beteiligung von Gashydrat an diesem Vorgang identifizieren zu können. Die Autoren vermuten, das Zentrum der spät-paläozänen Gashydrat-Eruption gefunden zu haben, die zu einer weltweiten Erwärmung geführt hat, wie oben detailliert beschrieben wurde.

Nicht immer muß eine Destabilisierung von Gashydraten explosionsartig vor sich gehen, um die Bodenmorphologie oder das Sedimentgefüge zu beeinflussen. Stetige

und langsame Entgasung bilden sich ebenfalls am Meeresboden ab. HOVLAND und JUDD (1988) beschreiben weltweit vorkommende *pock marks* und *mud mounds*, deren Ursprung mit der Gashydratdynamik in Verbindung gebracht wird. In Flachwassergebieten außerhalb des Stabilitätsfeldes von Gashydrat führt das Ausströmen von Erdgas, z. B. aus *Off-shore*-Lagerstätten, ohne über den Zwischenspeicher Gashydrat zu gehen, zu den bekannten Vertiefungen, Kratern und Kuppen (*pock marks* und *mud mounds*). Aber die Vorkommen nahe der Stabilitätsgrenze von Gashydraten, die je nach Wassertemperatur zwischen 300–1000 m liegt, sind sehr wahrscheinlich auf Gashydratdynamik zurückzuführen. Ein seit längerem bekanntes Beispiel ist die Anordnung von ca. 20 Kratern auf dem Barents-See-Schelf (ELVERHØI et al. 1988, LONG et al. 1998, Abb. 9). In einer Wassertiefe von 350 m und bei einer heutigen Bodenwassertemperatur von $-1,5^{\circ}\text{C}$ finden sich kreisrunde, aber auch davon leicht abweichende Vertiefungen. Sie besitzen Durchmesser bis zu 700 m, sind relativ junger Entstehung und alle auf einem Niveau von ca. 40 m unter dem Schelfboden angelegt. Auf diesem Niveau verläuft eine Formation in fast horizontaler Lagerung. Der tiefere sedimentäre Untergrund der Barents-See enthält sowohl Kohlenwasserstoffe wie BSR-Vorkommen. Deshalb ist es wahrscheinlich, daß im Zuge des post-glazialen, isostatischen Aufstiegs und ehe extrem kaltes arktisches Bodenwasser den Schelf überflutete, es zu Gasanreiche-

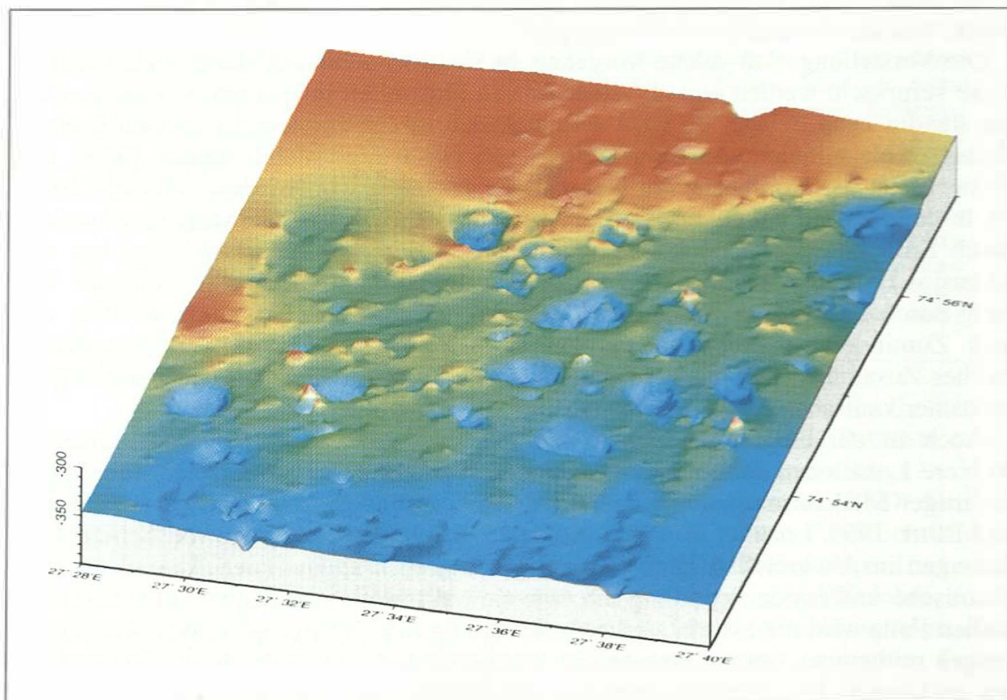


Abb. 9 Kraterfeld auf dem Schelf der Barents-See; diese Vertiefungen (bis ca. 700 m im Durchmesser und 40 m tief) sind wahrscheinlich durch Freisetzung von Methan aus Hydraten entstanden; ob die Entstehung über längere Zeiträume oder explosionsartig erfolgte, ist ungeklärt; nach SUESS und THIEDE 1999, LONG et al. 1998.

rungen aus Hydraten gekommen ist, die durch Druckentlastungen die Krater eintiefen.

Eine Entzifferung des Methansignals, speziell der C-Isotopenanomalien, gehört zu den jüngsten, intensiv diskutierten Arbeiten der Paläo-Umweltforschung. Sei es die Klimawirksamkeit über kurz- oder langfristige Episoden, die Hanginstabilitäten, die Bildung von Kratern oder von »Chemoherm«-Karbonaten, in allen gegenwärtig diskutierten Beispielen bleibt die Frage nach der Ursache der durch Gashydrate initiierten Methanpulse spannend. Gegenwärtig favorisiert man die Ansicht, daß eine globale Klimaerwärmung durch vermehrte CO₂-Emission aus vulkanischer Tätigkeit den Anstoß gegeben haben könnte. Ja, man beginnt sogar die provokative Frage zu stellen, ob nicht die meisten großen, wenn nicht gar alle, negativen C-Isotopen-Events, z. B. an der Kreide/Tertiär- oder der Perm/Trias-Grenze mit Gashydrate-Eruptionen in Zusammenhang zu bringen sind. Hierbei wäre sowohl an vermehrte vulkanische Aktivität weltweit wie auch an Meteoriteneinschläge als Auslöser zu denken (BRALOWER et al. 1997, WEISSERT 2000).

8. Energievorräte und Umweltverträglichkeit

Gegenwärtigen Schätzungen zufolge, übertrifft das im marinen Bereich als Gashydrat gespeicherte Methan alle anderen fossilen Energievorräte bei weitem und ist deshalb bedeutend als potentielle Ressource für künftige Generationen (KVENVOLDEN 1998, COLLETTE und KUUSKRAA 1998). Weltweit sollen etwa $10\,000 \times 10^{15}$ g Kohlenstoff in Gashydraten vorliegen, während nur zwischen $2\,000$ – $5\,000 \times 10^{15}$ g Kohlenstoff in den gesicherten Vorräten fossiler Brennstoffe gebunden ist (Abb. 10). Die Abschätzungen beruhen auf nachgewiesenen BSR-Vorkommen und deren Extrapolation an Hand fazieller Eigenschaften entlang der Kontinentalränder. Die Unsicherheit bei den Abschätzungen liegt darin, daß bei weitem nicht alle potentiellen Gebiete seismisch vermessen sind, aber auch, daß der prozentuale Anteil an festem Gashydrat im Sedimentverband unzureichend bekannt ist. Weiter muß berücksichtigt werden, daß zwar BSR-Vorkommen positive Anzeiger für Gashydrate sind, daß aber umgekehrt die Abwesenheit von BSR-Reflektoren nicht anzeigt, daß keine Gashydrate vorkommen. Schließlich zeigen die hier beschriebenen Ergebnisse über das Hydratgefüge, daß eine Verminderung der seismischen Laufzeiten wegen der geringen Dichte die Mächtigkeiten der Gashydratlager überschätzt. Obwohl also mit beträchtlichen Fehlern behaftet, unterstreicht der Größenvergleich der C-Speicher die enorme Bedeutung der Hydrate als potentielle Energieressource, deren Einfluß auf die Umwelt und den globalen Kohlenstoffkreislauf kaum bekannt ist.

Bisher wird Methan aus Gashydraten nur in unbedeutenden Mengen und ausschließlich aus Permafrost gefördert. Hauptgründe hierfür sind die nur sehr lückenhaft vorhandenen Vorstellungen über die Natur der Gashydratvorkommen im marinen Bereich, über ihre Bildung, ihre Ausdehnung und ihr Verhalten. Daneben bildeten die geographische Unzugänglichkeit und komplexe Förderkonzepte sowie bisher unbekannte Technologien das Haupthindernis für eine verstärkte Nutzung. Damit wird die Erarbeitung grundsätzlich neuartiger Ansätze zur Erkundung der Gashydratvorkommen eine wichtige Aufgabe zukünftiger Forschung. Hierbei muß in erster Linie die Umweltverträglichkeit berücksichtigt werden.

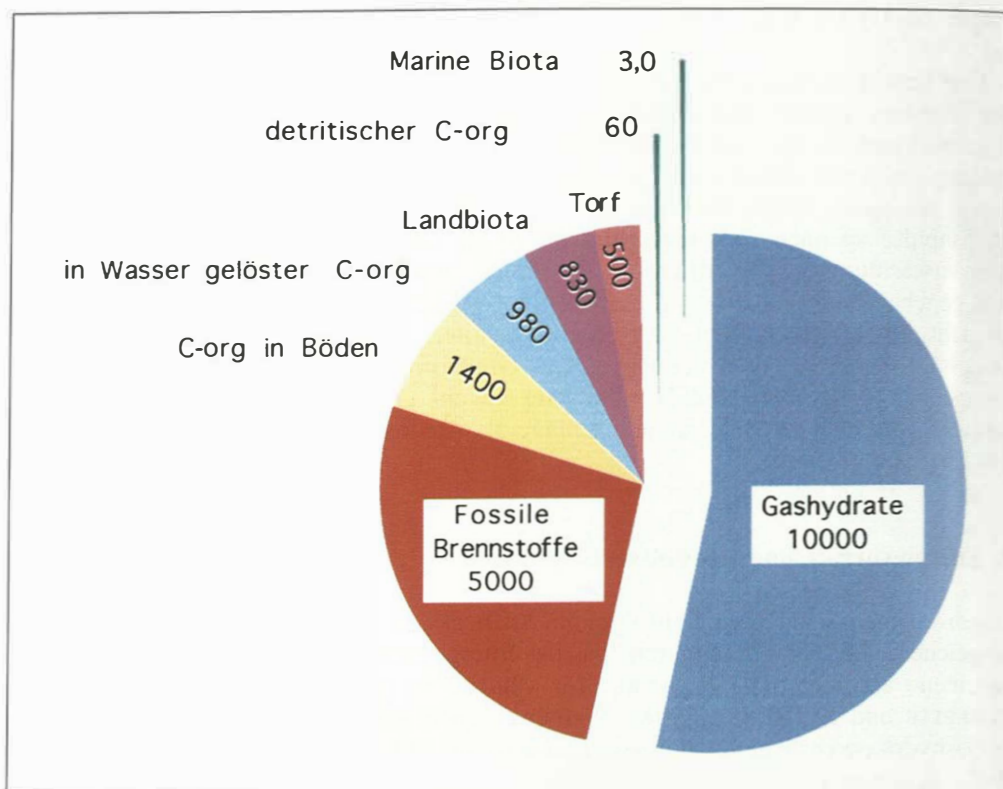


Abb. 10 Vergleich ausgewählter Speichergrößen verschiedener natürlicher organischer C-Vorkommen: Methan-C übersteigt die Menge an fossilen Energieträgern bei weitem; CO₂-Speicher der Atmosphäre beträgt 760 Gigatonnen und kann durch Freisetzung von Methan aus destabilisierenden Hydraten moduliert werden; nach KVENVOLDEN (1993).

Basierend auf einer Strategie zur Gashydrateforschung (SUESS und THIEDE 1999) ist folgender Bedarf an wissenschaftlicher Erkenntnis erforderlich, ehe eine Nutzung in großem Maßstabe realisiert werden kann:

- Eindeutige Identifizierung von Gashydraten und des oft darunter auftretenden freien Gases sowie deren Ausdehnung auf seismischen Profilen muß erreicht werden. Eine Voraussetzung hierzu ist die Kenntnis der natürlichen Bildungsmechanismen bzw. das Vorkommen von Gashydraten im sedimentologischen und tektonischen Verband.
- Modellierung, Quantifizierung und Validierung des physiko-chemischen Verhaltens des Systems Gashydrat-Porenwasser-Sediment müssen grundlegend verstanden werden.
- Untersuchungen zur Freisetzung von Methan aus Gashydratlagerstätten über eine Verschiebung der Stabilitätsgrenzen durch Druckentlastung und thermische Stimulation müssen durchgeführt werden. Dazu gehören geeignete Freisetzungsversuche

über Forschungsbohrungen, wie sie gegenwärtig von japanischen privaten wie Regierungsseitigen Institutionen betrieben werden.

- Die bisher gänzlich unbekannten Risiken und Probleme bezüglich der Umweltverträglichkeit einer Gashydratgewinnung müssen geklärt werden.

Eine neue Sichtweise des globalen Kohlenstoffkreislaufs wird von DICKENS (2001) angestoßen, indem die modulierende Rolle der natürlichen Gashydrate mit eingezogen wird. Der C-Input im gesamten Weltmeer erfolgt durch Gashydrate mit bevorzugter Injektion in den Tiefenwasserbereich aus den Kontinentalhangregionen. Gashydrate bilden sich aus sedimentärem organischem Material durch C-Entzug aus der photischen Zone. Die Rückführung erfolgt zum allergrößten Teil in Form von CO_2 durch anaerobe und aerobe Oxidation am Meeresboden und zum geringeren Teil in Form von direktem CH_4 -Transfer in die Atmosphäre durch Aufschwimmen. Diese hier vertretene Sichtweise betont weniger, daß Gashydrate eine bisher nicht gebührend beachtete Quelle im C-Kreislauf darstellen, sondern vielmehr, daß sie eine modulierende Rolle durch den Auf- und Abbau von Gashydratspeicher unter sich ändernden Umweltbedingungen ausüben. Im Hinblick auf die Nutzung als primäre Energieressource ist diese neue Sicht richtungsweisend.

Dank

Die TECFLUX-Kampagne ist ein mutli-disziplinäres internationales Forschungsprogramm zum Verständnis der Gashydratdynamik, das am GEOMAR-Forschungszentrum der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel koordiniert wurde und an dem Gruppen der Oregon State University (Corvallis, OR), des Geological Survey of Japan (Tsukuba, Japan) und der University of Victoria (Victoria, British Columbia) beteiligt sind. Ich danke einer großen Anzahl von Kolleginnen und Kollegen, die zum Erfolg dieses Programmes und der hier zusammengefaßten Ergebnisse beitrugen. Besonders danke ich meinen Mitarbeitern Dres. G. BOHRMANN, P. LINKE, J. GREINERT und D. RICKERT für ihre ständige Diskussionsbereitschaft und ihre vorbildliche Unterstützung. Anteilnahme und kreativen Beiträge über die Laufzeit des Forschungsvorhabens und darüber hinaus. Ich danke dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, für die finanzielle Unterstützung (03GO 109, 110, 143, 148). Beitrag Nr. 7 des SFB 574.

Literatur

- BANGS, N., SAWYER, D., and GOLOVCHENKO, X.: Free gas at the base of the hydrate zone in the vicinity of the Chile triple junction. *Geology* 21, 905–908 (1993)
- BOETIUS, A., RAVENSCHLAG, K., SCHUBERT, C. J., RICKERT, D., WIDDEL, F., GIESECKE, A., AMANN, R., JORGENSEN, B. B., WITTE, U., and PFANNKUCHE, O.: A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature* 407, 623–626 (2000)
- BOHRMANN, G., GREINERT, J., SUESS, E., and TORRES, M. E.: Authigenic carbonates from Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability. *Geology* 26, 647–650 (1998)
- BOOTH, J., WINTERS, W. J., DILLON, W. P., CLENNELL, M. B., and ROWE, M. M.: Major occurrences and reservoir concepts of marine clathrate hydrates: implications of field evidence. In: HENRIET, J. P., and MIENERT, J. (Eds.): *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*. Geol. Society, Spec. Publ. No. 137, 113–128 (1998)
- BOROWSKI, W. S., HOEHLER, T. M., ALPERN, M. J., RODRIGUEZ, N. M., and PAULL, C. K.: Significance of anaerobic methane oxidation in methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrates. In: PAULL, C. K., MATSUMOTO, R., and DILLON, W. P. (Eds.): *Proc. Ocean Drilling Progr. Sci. Results* 164, 87–99 (2000)

- BOROWSKI, W. S., PAULL, C. K., and USSLER, W. III: Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates. *Mar. Geol.* 159, 131–154 (1999)
- BRALOWER, T. J., THOMAS, D. J., ZACHOS, J. C., HIRSCHMANN, M. M., RÖHL, U., SIGURDSSON, H., THOMAS, E., and WHITNEY, D. L.: High-resolution records of the late Paleocene thermal maximum and circum-Caribbean volcanism: Is there a causal link? *Geology* 25, 963–967 (1997)
- CARSON, B., SEKE, E., PASKEVICH, V., and HOLMES, M. L.: Fluid expulsion sites on the Cascadia accretionary prism: Mapping diagenetic deposits with processed GLORIA imagery. *J. Geophys. Res.* 99, 959–969 (1994)
- CARSON, B., SUESS, E., and STASSER, J. C.: Fluid flow and mass flux determinations at vent sites on the Cascadia margin accretionary prism. *J. Geophys. Res.* 95, 8891–8897 (1990)
- CARSON, B., WESTBROOK, G. K., and *Scientific Party*: ODP Leg 146 examines fluid flow in Cascadia margin. *EOS* 74, 345–347 (1993)
- CARSON, B., and WESTBROOK, G. K.: Modern fluid flow in the Cascadia accretionary wedge: A synthesis. In: CARSON, B., WESTBROOK, G. K., MUSGRAVE, R. J., and SUESS, E. (Eds.): *Proc. Ocean Drilling Progr. Sci. Results* 146, 413–424 (1995)
- COLLETTE, T. S., and KUUSKRAA, V. A.: Hydrates contain vast store of world gas resources. *Oil & Gas J.* 96, 90–95 (1998)
- DICKENS, G. R.: Carbon cycle: The blast in the past. *Nature* 401, 752–753 (1999)
- DICKENS, G. R.: On the fate of past gas: what happens to methane released from a bacterially mediated gas hydrate capacitor? *Geochem. Geophys. Geosystems (G³)* Vol. 2, 2000 GC 000131 (2001)
- DICKENS, G. R., PAULL, C., WALLACE, P., and *ODP Leg 164 Scientific Party*: Direct measurement of in situ methane quantities in a large gas-hydrate reservoir. *Nature* 385, 426–428 (1997)
- DICKENS, G. R., and QUINBY-HUNT, M. S.: Methane hydrate stability in pore water: A simple theoretical approach for geophysical applications. *J. Geophys. Res.* 102, 773–787 (1997)
- ELVERHØI, A., ANTONSEN, P., FLOOD, S. B., SOLHEIM, A., and VULLSTAND, A.: The physical environment. Western Barents Sea, 1:1 500 000. Shallow bedrock geology – Structure, Litho- and Biostratigraphy. Norsk Polarinstitutt, Skrift 179 D (1988)
- ELVERT, M., GREINERT, J., SUESS, E., and WHITCAR, M.: Carbon isotopes of biomarkers derived from methane-oxidizing microbes at Hydrate Ridge, Cascadia margin. In: PAULL, C. K., and DILLON, W. P. (Eds.): *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*. Washington: Amer. Geophys. Union 124, 115–129 (2001)
- ELVERT, M., SUESS, E., and WHITCAR, M. J.: Anaerobic methane oxidation associated with marine gas hydrates: superlight C-isotopes from saturated and unsaturated C₂₀ and C₂₅ isoprenoids. *Naturwissenschaften* 86, 295–300 (1999)
- GREINERT, J., BOHRMANN, G., and SUESS, E.: Gas hydrate associated carbonates and methane venting: Classification, distribution, and origin of authigenic lithologies. In: PAULL, C. K., and DILLON, W. P. (Eds.): *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*. Washington: Amer. Geophys. Union 124, 99–113 (2001)
- GUTT, C.: Methan- und Xenohydrat. Struktur und Dynamik. Diss., Christian-Albrechts-Universität Kiel (2001)
- HARRISON, W. E., and CURIALE, J. A.: Gas hydrates in sediments of Holes 497 and 498A. In: AUBOIN, J., and HUENE, R. VON, et al. (Eds.): *Init. Rept. DSDP 67*, 591–594. Washington D.C.: 1982
- HESSE, R.: Pore water anomalies in gas hydrate-bearing sediments of the deeper continental margins: Facts and Problems. *J. Incl. Phenom. Molecl. Recogn. Chem.* 8, 117–138 (1990)
- HESELBO, S. P., GRÖCKE, D. R., JENKINS, H. C., BJERRUM, C. J., FARRIMOND, P., MORGANS BELL, H. S., and GREEN, O. R.: Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event. *Nature* 406, 392–395 (2000)
- HINRICHS, K.-U., HAYES, J. M., SYLVA, S. P., BREWE, P. G., and DE LONG, E. F.: Methane consuming archaeobacteria in marine sediments. *Nature* 398, 802–805 (1999)
- HOLBROOK, W. S., HOSKINS, H., WOOD, W. T., STEPHEN, R. A., LIZZARALDE, D., and *Leg 164 Science party*: Methane hydrate and free gas on the Blake Ridge from vertical seismic profiling. *Science* 273, 1840–1843 (1996)
- HOVLAND, M., and JUDD, A. G. (Eds.): *Seabed Pockmarks and Seepages Impact on Geology, Biology, and the Marine Environment*. London: Graham & Trotman 1988
- HYNDMAN, R. D., and SPENCE, G. D.: A seismic study of methane hydrate seafloor bottom-simulating reflectors. *J. Geophys. Res.* 97 (B), 6683–6698 (1992)
- KASTNER, M., KVENVOLDEN, K. A., and LORENSON, T.: Chemistry, isotopic composition, and origin of methane hydrogen sulfide hydrate at the Cascadia subduction zone. *Earth Planet Sci. Lett.* 156, 173–183 (1998)

- KASTNER, M., KVENVOLDEN, K. A., WHITICAR, M. J., CAMERLENGHI, A., and LORENSON, T. D.: Relation between pore fluid chemistry and gas hydrates associated with bottom-simulating reflectors at the Cascadia margin. sites 889 and 892. In: CARSON, B., WESTBROOK, G. K., MUSGRAVE, R. J., and SUESS, E. (Eds.): *Proc. Ocean Drill. Program, Sci. Res.* 146, 175–187 (1995)
- KENNEDY, M. J., CHRISTIE-BLICK, N., and SOHL, L. E.: Are proterozoic cap carbonates and isotopic excursions a record of gas destabilization following Earth's coldest intervals? *Geology* 29, 443–446 (2001)
- KENNETT, J. P., CANNARIATO, K. G., HENDY, I. L., and BEHL, R. L.: Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during Quaternary interstadials. *Science* 288, 128–133 (2000)
- KULM, L. D., SUESS, E., MOORE, J. C., CARSON, B., LEWIS, B. T., RITGER, S. D., KADKO, D. C., THORNBURG, T. M., EMBLEY, R. W., RUGH, W. D., MASSOTH, G. J., LANGSETH, M. G., COCHRANE, G. R., and SCAMMAN, R. L.: Oregon subduction zone: Venting, fauna, and carbonates. *Science* 231, 561–566 (1986)
- KVENHOLDEN, K. A.: Gas hydrates – geological perspective and global change. *Rev. Geophys.* 31, 173 (1993)
- KVENHOLDEN, K. A.: Methane hydrates – a major reserve of carbon in the shallow geosphere? *Chem. Geol.* 71, 41–51 (1998)
- KVENVOLDEN, K. A.: Potential effect of gas hydrate on human welfare. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96, 4320–4326 (1999)
- KVENVOLDEN, K. A., and BARNARD, L. A.: Gas hydrates of the Blake Outer Ridge. Site 533. In: SHIPLEY, T. H., and ORLOVSKY, S., et al. (Eds.): *Init. Rept. DSDP 76*, pp. 353–365. Washington D.C.: 1983
- LINKE, P., SUESS, E., TORRES, M., MARTENS, V., RUGH, W. D., ZIEBIS, W., and KULM, L. D.: In situ measurement of fluid flow from cold seeps at active continental margins. *Deep-Sea Res.* 41, 721–739 (1994)
- LONG, D., LAMMERS, S., and LINKE, P.: Possible hydrate mounds within large sea-floor craters in the Barents Sea. In: HENRIET, J.-P., and MIENERT, J. (Eds.): *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*. *Geol. Soc.* 137, 223–237 (1998)
- MACDONALD, I. R.: Role of methane clathrates in past and future climates. *Clim. Chang.* 16, 247–281 (1990)
- MAEKAWA, T., and IMAI, N.: Hydrogen and oxygen isotope fractionation in water during gas hydrate formation. In: HOLDER, G. D. and BISHNOI, P. R. (Eds.): *Gas Hydrates: Challenges for the Future*. *Ann. New York Acad. Sci.* 912, 452–459 (2000)
- MATSUMOTO, R.: Methane hydrate estimates from chloride and oxygen isotope anomalies: Examples from the Blake Ridge and Nankai Trough sediments. In: HOLDER, G. D., and BISHNOI, P. R. (Eds.): *Gas Hydrates: Challenges for the Future*. *Ann. New York Acad. Sci.* 912, 52–59 (2000)
- MONASTERSKY, R.: Waves of death. Why the New Guinea tsunami carries bad news for North America. *Science News* 154, 221–223 (1998)
- NORRIS, R., and RÖHL, U.: Carbon cycling and chronology of climate warming during the Paleocene/Eocene transition. *Nature* 401, 775–778 (1999)
- PADDEN, M., WEISSERT, H., and DE RAFELIS, M.: Evidence for Late Jurassic release of methane from gas hydrate. *Geology* 29, 223–226 (2001)
- PAULL, C. K., USSLER, W. III, and DILLON, W. P.: Is the extent of glaciation limited by marine gas-hydrates? *Geophys. Res. Lett.* 18, 432–434 (1991)
- PECHER, I., MINSHULL, T. A., SINGH, S. C., and HUENE, R. VON: Velocity structure of a Bottom simulating reflector offshore Peru: Results from full waveform inversion. *Earth Planet. Sci. Lett.* 139, 459–469 (1996)
- SLOAN, E. D.: *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 2nd edition, New York: 1998
- SAHLING, H., RICKERT, D., LEE, R., LINKE, P., and SUESS, E.: Macrofaunal community structure and sulfide flux at gas hydrate deposits from the Cascadia convergent margin, NE Pacific. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* (in press)
- SUESS, E., BOHRMANN, G., GREINERT, J., and LAUSCH, E.: Brennendes Eis, Methanhydrate am Meeresgrund. *Spektrum der Wissenschaft* 6, 63–73 (1999a)
- SUESS, E., CARSON, B., RITGER, S. D., MOORE, C., JONES, M. L., KULM, L. D., and COCHRANE, G. R.: Biological communities at vent sites along the subduction zone off Oregon. *Biol. Soc. Wash. Bull.* 6, 475–484 (1985)
- SUESS, E., and THIEDE, J. (Eds.): *Gashydrate im Geosystem – Forschungsstrategie*. Forschungszentrum Jülich: Projektträger Biologie, Energie, Umwelt des Bundesministerium für Bildung und Forschung, Bonn (1999)
- SUESS, E., TORRES, M., BOHRMANN, G., COLLIER, R., GREINERT, J., LINKE, P., REHDER, G., TREHU, A., WALLMANN, K., WINCKLER, G., and ZULEGER, E.: Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover, and large methane plumes at the Cascadia convergent margin. *Earth Planet. Sci. Lett.* 170, 1–15 (1999b)

- SUESS, E., TORRES, M., BOHRMANN, G., COLLIER, R., RICKERT, D., GOLDFINGER, C., LONKE, P., HEUSER, A., SAHLING, H., HEESCHEN, K., JUNG, C., NAKAMURA, K., GREINERT, J., PFANNKUCHE, O., TREHU, A., KLINKHAMMER, G., WHITICAR, M., EISENHAEUER, A., TEICHERT, B., and ELVERT, M.: Sea floor methane hydrates at Hydrate Ridge, Cascadia margin. In: PAULI, C., and DILLON, W. (Eds.): *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*. Washington, Amer. Geophys. Union 124, 87–98 (2001)
- SUESS, E., and WHITICAR, M. J.: Methane-derived CO₂ in pore fluids expelled from the Oregon subduction zone. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 71, 119–136 (1989)
- SWART, P., WORTMANN, U. G., MITTERER, R. M., MALONE, M. J., SMART, P. L., FEARY, D. A., and HISE, A. C.: Hydrogen sulfide-rich hydrates and saline fluids in the continental margin of South Australia. *Geology* 28, 1039–1042 (2000)
- TREHU, A. M., TORRES, M. E., MOORE, G. F., SUESS, E., and BOHRMANN, G.: Temporal and spatial evolution of a gas-hydrate-bearing accretionary ridge on the Oregon continental margin. *Geology* 27, 939–942 (1999)
- WEISSERT, H.: Deciphering methane's fingerprint. *Nature* 406, 356–357 (2000)
- WOOD, W. T., STOFFA, P. L., and SHIPLEY, T. H.: Quantitative detection of methane hydrate through high-resolution seismic velocity analysis. *J. Geophys. Res.* 99, 9681–9695 (1994)
- YUAN, T., SPENCE, G. D., HYNDMAN, R. D., MINSHULL, T. A., and SINGH, S. C.: Seismic velocity studies of a gas hydrate bottom-simulating reflector on the northern Cascadia continental margin: amplitude modelling and full waveform inversion. *J. Geophys. Res.* 104, 1179–1191 (1999)
- ZATSEPINA, O., and BUFFETT, B. A.: Phase equilibrium of gas hydrate: implications for the formation of hydrate in the deep seafloor. *Geophys. Res. Lett.* 24, 1567–1570 (1997)

Prof. Erwin SUESS, M. Sc., Ph. D., Dr. rer. nat. habil.
GEOMAR Forschungszentrum der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Wischhofstraße 1–3
24148 Kiel
Bundesrepublik Deutschland
Tel.: ++49(0)43 16 00 22 32/22 33
Fax: ++49(0)43 16 00 29 28
E-mail: esuess@geomar.de